

⑧ 公開特許公報 (A)

昭55-147106

⑤ Int. Cl.³
B 01 D 13.00

識別記号

⑥ 国内整理番号
7133-4D

④ 公開 昭和55年(1980)11月15日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑦ 界面合成された浸透膜

② 特 願 昭55-19763

③ 出 願 昭55(1980)2月21日

優先権主張 ④ 1979年2月22日 ⑤ 米国(US)
⑥ 14164⑦ 発 明 者 ジョン・イー・カドツテ
アメリカ合衆国ミネソタ州ミネトンカ・シーニツク・ドライブ
5637⑧ 出 願 人 ファイルムテック・コーポレーシ
ョンアメリカ合衆国ミネソタ州5534
3 ミネトンカ・ミネトンカ・ブ
ールバード15305

⑨ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

界面合成された浸透膜

2. 特許請求の範囲

1. 多孔性担体層と、その上に担持された、界面的に重合され架橋され、水浸透性の、極めて薄い、脱塩用のポリアミド層とを含むシート状の複合物質であつて；

このポリアミド層は下記成分：

- (a) 多官能アシルハライドを含む本質的に単量体で芳香族のアミン反応性の反応体；上記多官能アシルハライドのアミン反応性アシルハライド基は通常の雰囲気温度及び圧力下で60秒以内に第1アミン官能基と縮合してアミド結合を形成することができ、上記多官能アシルハライドは3未満の芳香族環を含む芳香族核上に置換された少なくとも3つの上記アシルハライド基を有し、上記アミン反応性反応体は液体の脂肪族またはハロゲン化脂肪族溶媒に少なくとも

0.01重量%可溶性であり、上記芳香族核は分子間アミン-カルボン酸のアミド形成縮合反応を妨害する障害置換基が存在しない。

- (b) 3未満の芳香族環を含む芳香族核上に置換された少なくとも2つの第1アミン置換基を有する本質的に単量体で芳香族のポリアミン反応体；

上記芳香族ポリアミン反応体の第1アミン官能度は上記多官能アシルハライドのカルボン酸当量官能度より多くなく、上記芳香族ポリアミン反応体は水に少なくとも0.01%可溶性であり、また分子間アミン-カルボン酸のアミド形成縮合反応を妨害する障害置換基が存在しない。

の界面縮合反応生成物を含み；及び
上記ポリアミド層は対応する線状ポリマーよりも低い伸び率を有し、100,000以上の分子量を有し、架橋密度が分子あたり100,000当り少なくとも1であり、有機

アミド、スルホキシドまたはピコリドンの液体溶媒または溶媒混合物への溶解度が10重量%未満であり、合成海水を用いた40~70 atm及び25℃でのテストで少なくとも85%の塩排除能と少なくとも約400 $l/m^2 \cdot 日$ の浸透速度を有することを特徴とする上記複合物質。

2. 多孔性担体層と、その上にその場で重合され架橋され、水浸透性の界面的に重合された、脱塩用のポリアミド膜とを含むシート状の複合物質であつて；

このポリアミド膜は本質的に下記各成分；

- (a) $Ar(COX)_2$ ；

式中、ArはCOX基以外のアミン反応性基を有しない炭素単環の芳香族核であり、Xは原子量130以下のハロゲンであり、約50重量%までの上記 $Ar(COX)_2$ は化合物 $Ar(COX)_2$ で置き換えられうる、

- (b) $Ar'(NH_2)_2$ ；

式中、 Ar' は第1アミン置換基以外のア

3

芳香族ポリアミン反応体を溶解した水溶液を含む水相で被覆する工程；

上記芳香族ポリアミン反応体は水に対して少なくとも0.01重量%の溶解度を有し、アミン-カルボン酸のアミド形成反応を妨害する障害置換基が存在しない、

- (b) 揮発性の多官能アシルハライドを含む本質的に単量体で芳香族のアミン反応性反応体を上記水相と接触させる工程；上記多官能アシルハライドのアミン反応性アシルハライド基は通常の露出気温度及び圧力下で60秒以内に第1アミン基と縮合してアミド結合を形成することができ、上記多官能アシルハライドは3未満の芳香族環を含む芳香族核上に置換されたアシルハライド基を上記芳香族ポリアミンの芳香族核上に置換された上記第1アミン置換基の数と少なくとも同数だけ有し、上記アミン反応性反応体は液体の脂肪族またはハロゲン化脂肪族溶媒に少なくとも0.01重量%可溶性で

5

アシルハライド反応性基を有しない炭素単環の芳香族核である、

の界面縮合生成物を含み；及び

上記界面縮合生成物は分子量100,000当り1以上の架橋密度を有し、有機アミド、スルホキシドまたはピコリドンの液体溶媒に実質的に不溶性であり、及び合成海水を用いた40~70 atm及び25℃でのテストで600 $l/m^2 \cdot 日$ の浸透速度において塩排除能が少なくとも95%であることを特徴とする上記複合物質。

3. 脱塩層を通してシングルパスにて溶質含有水から希質を除去する方法において、上記希質含有水を特許請求の範囲の第1項記載のシート状複合物質に通して希質の少なくとも65%を除去することを特徴とする上記方法。

4. 複合逆浸透膜の製造方法であつて；

- (a) 多孔性担体を、3未満の芳香族環を含む芳香族核上に置換された少なくとも2つの第1アミン置換基を有する本質的に単環の

4

あり、上記多官能アシルハライドの芳香族核は分子間アミン-カルボン酸のアミド形成縮合反応を妨害する障害置換基が存在しない；この工程により上記アミン反応性反応体と上記ポリアミン反応体をポリアミド層を形成するまでに十分な約60秒までの界面縮合反応時間で界面的に縮合させ、形成されたポリアミドは有機アミド、スルホキシドまたはピコリドンの液体溶媒または溶媒混合物に10重量%未満の溶解度を有し、及び

- (c) 上記(b)工程での生成物を乾燥して複合逆浸透膜を形成する工程；この膜は合成海水を用いた40~70 atm及び25℃でのテストで少なくとも約400 $l/m^2 \cdot 日$ の浸透速度で少なくとも85%の塩排除能を有する、以上の各工程を含むことを特徴とする上記複合逆浸透膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は液体混合物及び希液の岩状的分離

6

のそのの導膜またはその複合物の形での浸透分離中バリアーに関する。更に詳しくは、この本発明は溶解した溶質を含む水溶液の逆浸透膜に好適な芳香族ポリアミド（好ましくは多孔性型体上の導膜ポリアミド）、これらの複合物の製造方法、及びこれらの膜の使用方法に関する。

溶解した物質（例えば塩）は逆浸透のような公知の技術によつて溶液（例えば水）から分離できることが知られている。例えば、飲料水または低塩水はこの技術によつて海水、汚水、半塩水、塩水から得られる。同様に、軟水、比較的脱イオンされた水または全溶解固体を減少させた水は同じ技術または類似の技術によつて硬水から得られる。この技術の後者の応用は工業にとつて重要である。例えば、比較的硬水である水道水から比較的軟い（カルシウム及びマグネシウムを含まない）水を得ることがある。

今日まで広い注目を集めているこの技術の用途は半塩水または海水を脱塩して工業用、農業

用または家庭用の多量の水を供給することである。本文に含まれることは海水や他の水溶液を加圧して逆浸透膜を通過させることにより溶解したイオンや分子（例えば塩）を尹別し、純粋化した水を得ることである。浸透圧は逆浸透圧に対して作用し、供給水が低いほど克服されるべき浸透圧も大きい。

実用のためには、逆浸透膜は非常に高い塩排除性をもたねばならない。この膜の最初の通過で塩その他の溶質の濃度が少なくとも10のファクターで減少されなければ、処理水中の溶質濃度はほとんどその目的のためにまだ高すぎるであろう。処理水または純化された水の多くの利用分野では溶質濃度が約50またはそれ以上のファクターで減少することが要求されている。

逆浸透膜は広範囲の公知のまたは許容された重合物質から製造されてきた。これら公知の逆浸透膜の多くは溶質濃度を50以上のファクター（98%以上の塩排除能）で減少させることができる。しかし、高い塩排除能はそれだけで

は実用のために十分ではない。加えて、この膜は合理的な圧力で高い浸透速度をもたねばならない。例えば、海水の場合100 atmの適用圧力で10 ガロン/ft²・日(10 gfd, 約410 ℓ/m²・日に相当する)以下の浸透速度が得られても、膜表面の単位当りの処理水の量はこの技術の重要な適用のほとんどにとつて不十分である。現在、経済的には供給塩水(35,000~42,000 ppm全溶解塩)に対して55~70 atmの圧力で600~800 ℓ/m²・日の浸透速度が必要とされる。3,000~10,000 ppmの塩を含む半塩水においては、単に25~40 atmの圧力で600~800 ℓ/m²・日の浸透速度を与えなければ魅力ある膜とはいえない。浸透分離膜への特定の逆浸透の応用がこれらの要求からはずれても、これらの膜がこれらの基準に適合しなければ広い適用性は通常得られない。

逆浸透技術の代表的適用においては、その現実性により更に幾つかの基準が要求される。このような別の要求または基準は圧縮に対する耐

久性及び抵抗性、極端なpH または温度に対する抵抗性、微生物の攻撃に対する抵抗性、及び供給水中の腐食性または酸化性成分に対する安定性である。多くの種類の供給水中の通常の成分は従来の多くの膜を酸化的に攻撃する幾つかの形の塩素である。米国特許第3,951,815号によれば、塩素によつて攻撃されるポリアミド膜の位置は -CO-NH- 基中のアミドの水素である。米国特許第3,687,842号、第3,696,031号及び第3,951,815号に記載されたポリビペラジナーアミドのような組成物においては、供給水中の酸化性塩素含有塩（例えばハイポクロライト）に対する抵抗性は十分に説明されている。しかし、かかる抵抗性は一般にポリアミド類にとつて不定のものである。

逆浸透膜の製造において、原料物質の化学についてのみならず重合技術、積層技術などについても変更が可能である。最適なその逆浸透膜は極めて薄く、高い浸透速度が得られ、欠点がない

いことである。最小の厚さと欠点のないことの2つのゴールは全く両立しない。重合性フィルムまたは膜の厚さが5μ以下になり分子厚さ（分子厚さは数ナノメートル以下のオーダーである）に達するにつれて、膜またはフィルムにおける孔の確率は著しく増大する。分子よりも大きな寸法の孔の減少が欠点として存在する膜表面は容質排除の莫大な損失をppm単位でまねいてしまう。従つて、当該分野における技術の多くは本質的に孔のない極めて薄い膜を作ることに向けられてきた。このような極めて薄い膜はシート形の形であつても中空繊維の形であつても構造的完全性に欠ける。この完全性はポリマーの溶液を薄く緻密な表面膜とこれを担持する同物質の多孔性スポンジ状下層とからなる厚く非対称なフィルムまたは繊維の形にキャストイングすることによつて改良される。別の改良方法は多孔性担体上へのフィルムまたは膜のキャストイングである。この多孔性担体は非常に多数の分子より大きな寸法の孔を有するので比

11

P.W. Morgan のような研究者はモノマーから直接形成された界面の形成のポリアミドフィルムは溶質分子が比較的大きい場合を除いて逆浸透のためには浸透性がありすぎると述べている。Morgan の "Condensation Polymers," Interscience Publishers 刊、1965、51頁によれば、モノマーから直接形成されたその場で重合されたポリアミドは浸透実験に使用できたが、洗浄した未乾燥状態において「6-10 ポリアミドフィルムは無機塩及び小さな染料分子を容易に浸透する。」従つて、ポリアミドの化学の領域は極めて広く且つ高度に発達されるが、この領域の1部分のみが逆浸透技術の問題に関連することになる。ポリカルボン酸またはその官能的同価物と第1アミンから生成されたポリアミド（即ち、アミド水素をもつポリアミド）はハイポクロライトのような物質による攻撃に敏感である。ポリアミド化学の用途に対する別の制限は米国特許第3,567,632号に示唆されている。この特許には1またはそれ以上の溶媒に高溶解度をもつ

13

級の厚く、かかる担体によつて付与される構造の完全性は浸透速度を減少させない。

ポリマーが溶液からキャストイングされる場合には、このポリマーはある好適な溶媒に相当な溶解度をもつことが当然に本質的である。かかる溶媒可溶性ポリマーは典型的には糊状で、ゼロまたはそれに近い架橋密度（例えば100,000分子重当り1架橋より小さい）をもつと仮定できる。

他方、ポリマーフィルムまたは膜が例えばモノマー及び/またはプレポリマーの連鎖反応及び/または架橋によつて担体表面上にその場で形成される場合には、最終生成物（即ち、薄いフィルムまたは膜）の溶解度は本質的ではない。その場での重合は多孔性担体の表面に脱塩膜を形成するために使用されてきた。このように形成された膜は5μより厚くは薄く、実際10ナノメートル未満の厚さを得ることは困難であるが、代表的には10または20から1,000ナノメートルの厚さが得られる。

12

ポリアミドで本質的に糊状の芳香族ポリアミドから形成された逆浸透膜を開示している。この特許には溶解度の要求が逆浸透脱塩の遂行にとつて重要な制限であることが明示されている。

ポリアミド化学の分野は逆浸透膜に適用される分野でさえも関連ある引用例として列挙するのが困難なほど近年より大になつてきた。以下に関連する米国特許の番号を列挙する：第3,260,691号；第3,367,504号；第3,417,870号；第3,480,588号；第3,551,244号；第3,567,632号；第3,597,393号；第3,600,650号；第3,615,024号；第3,619,424号；第3,642,707号；第3,648,845号；第3,663,510号；第3,687,842号；第3,690,811号；第3,692,740号；第3,696,031号；第3,710,945号；第3,744,642号；第3,878,109号；第3,904,519号；第3,920,612号；第3,926,798号；第3,951,815号；第3,993,625号；第3,996,318号；第4,005,012号；第4,020,142号；第4,039,440号；第4,048,144号及び第4,051,300号。関連ある文献としては、Condensation Polymers, 第II

14

章、Interscience Publishers 刊、1965年；
S. Sourirajan 著、Reverse Osmosis and Synthetic
Membranes, National Research Council of Canada,
1977年、第9章(とBlais)；NTIS Report, No.
PB 253 193/74A(1976年4月)；Office of Saline
Water Research and Development Progress Report
No. 359, 1963年10月がある。

前記米国特許のなかで、第3,567,632号；第
3,600,350号；第3,710,945号；第3,878,109号；
第3,904,519号；第3,920,612号；第3,951,815
号；第3,993,625号及び第4,048,144号にはポリ
アミド(芳香族ポリアミドを含む)またはポリ
アミンとポリカルボン酸出発物質または前駆体
からの浸透分離膜の製造について記載されてい
る。この分野においては、同じく第3,619,424
号；第3,996,318号；第4,005,012号；第4,020,142
号及び第4,039,440号にも記載がある。上記第
3,260,691号及び第3,480,588号は芳香族第1ジ
アミンと芳香族トリカルボキシ化合物の縮合生
成物から作られたコーティング組成物に関する。

15

また、前記 NTIS Report, 1976年4月、も参考
になる。

本発明により、(a)本質的に単量体の、芳香族
の、アミン反応性の多官能性アシルハライド
(少なくとも3個の官能基を有する)で、ある種
の最少溶解度を有するものと、(b)本質的に単量
体の、芳香族の水への最少溶解度を有するポリ
アミンを縮合させることにより得られる優れた
逆浸透膜またはフィルムまたは層が提供される。
この反応は架橋を含み、ポリアシルハライドを
ポリアミンの水溶液と接触させることによつて
界面的に(interfacially)に行なわれる。幾つか
のポリアシルハライド(例えば、トリメノイル
クロライド)は適当な作製条件下でガス反応体
を与えるのに十分な蒸気圧を有し、このガス反
応体はポリアミン水溶液と接触する。しかし、
一般的に更に都合のよい界面重合技術はポリア
ミン溶液をポリアシルハライドの実質的に非極
性有機液体溶媒と接触させることを含む。従つ
て、このポリアシルハライド反応体について最

上記第3,744,642号及び第3,996,318号は逆浸
透または浸透膜の作成に關して界面で行なわれ
る界面ポリコンデンセーションまたは他の重合
反応の技術について広く検討している。前記米
国特許の幾つかは逆浸透、供給水の純化その他
の浸透分離の実施のための膜形状または膜複合
物の記載を含んでいる。それらは例えば第
3,367,504号；第3,417,870号；第3,648,845号；
第3,926,798号；第4,039,440号及び第4,051,300
号である。ポリスルホン担体フィルムの製造及
び性質は Office of Saline Water Research and
Development Progress Report No. 359, 1968年
10月に記載されている。Reverse Osmosis and
Synthetic Membranes の第9章はポリアミド膜の
広範なリスト及びそれらの製造と性質について
記載している。この書籍に開示されたポリアミ
ドは第3,567,632号；第3,600,350号；
第3,687,842号；第3,696,031号；第3,878,109
号；第3,904,519号及び第3,993,625号を含む上
記米国特許のいくつかの中にも記載されている。

16

少の溶解度が必要である。ポリアシルハライド
のための実質的に非極性溶媒は液体アルカン、
液体ハロゲン化低級アルカンなどであり、多孔
性担体(例えば、多孔性ポリスルホン)に対して
比較的不活性な溶媒が好ましい。

得られるポリアミド層は対応する塊状ポリマ
ーよりも低い伸び率で示されるように架橋され、
比較的高い分子量であり、液体有機アミドのよ
うな溶媒中においてさえも一般的に溶解性を欠
く。テストによれば、これらの界面重合され、
架橋されたポリアミドは高度な塩排除能、高い
浸透速度及びその他の望ましい性質を有する。

これらの界面的に重合され、架橋されたポリ
アミドは形成されてしまつた後は中逆浸透を形
成するような造形工程に適さない。実際の逆浸
透構造への最も好ましいアプローチは多孔性担
体上に形成されたポリアミドを含む複合体の形
成である。かかる浸透分離膜複合体の好ましい
製造方法は、(a)微孔性基体をポリアミンの水溶
液で処理する工程、(b)得られた微孔性基体を多

17

-61-

18

官能性アシルハライド(十分な蒸気圧をもつ場合は気相状態でよいが、非極性有機液体溶媒に溶解したものが好ましい)と接触させ、多孔性基材の表面上で架橋と連鎖伸長のアミド形成縮合反応を起させる工程、及び(c)浸透分離膜複合体を常温または高められた温度で乾燥する工程を含む。

本発明によれば、特に顕著な特性(高い浸透速度、高い塩排除能、塩素または塩素取出剤の酸化攻撃に対する優れた抵抗性など)をもつ、架橋された水透過性の界面重合された極めて薄いポリ(フエニレンジアミン-ベンゼントリカルボキシルアミド)の膜が得られる。

この明細書において、用語「gfd」は平方フィート当り日当りのガロン($\text{gal} \cdot / \text{ft}^2 \cdot \text{日}$)を表わし、 m^3 当り日当り $40.8 \ell (\ell / \text{m}^3 \cdot \text{日})$ または $0.0408 \text{ m}^3 / \text{m}^3 \cdot \text{日}$ に相当する。

「本質的に単量体」とは連鎖伸長及び/または架橋及び/または他の重合反応が可能であり、比較的分子量低であり、1またはそれ以上の通

過の液体溶媒に容易に溶解し、ポリアミド結合($-\text{CO}-\text{NH}-$)で連結された繰り返し単位を一般的に含まない化合物をいう。しかし、液体アルカン、ハロゲン化アルカンを含む)溶媒への溶解度が例えば 0.01% w/w 未満に減少されなければ、1または2の繰り返しポリアミド単位が存在してもこの化合物は本質的に単量体の性質をもつと言いうる。結合がアミド結合でなくオキノ結合(例えば、エーテル、エステルなど)である場合には非常に少数の繰り返し単位をもつことが非常に容易である;例えば、多官能アシルハライド単量体の場合、官能性は2つのトリアシルハライドが結合してテトラアシルハライドを形成することによつて増加しうる。

「可溶性の(例えば、水可溶性の)」とは通常の温度及び圧力条件(例えば、 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 、 1.0 atm)で望ましい程度(例えば、 $0.01 \text{ wt}\%$ 以上、好ましくは $1.0 \text{ wt}\%$ 以上)以上の溶解度を意味する。

「連鎖伸長」とは化学反応のタイプであり、

19

繰り返し単量体単位の線状連鎖の形成または分子鎖の大きさの本質的に線状での増大(即ち、ポリマーまたは分子鎖の架橋密度の増大を含まない)である。

「非極性溶媒」とは低分子量の液体のハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、ジクロルメタン)の極性または双極子モーメントより大きくない極性または双極子モーメントをもつ溶媒に関する。従つて、「非極性溶媒」は水、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルカノール、アンモニアなどのような代表的な極性溶媒よりも相当に極性が低く、 20°C で水に約 $5 \text{ wt}\%$ 未満だけ可溶である傾向がある。代表的な液体の「非極性溶媒」はアルカン(ハロゲン化アルカンを含む)のような $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ の脂肪族(ハロゲン化脂肪族を含む)溶媒及び脂環族(代表的には $5 \sim 6$ 炭素原子をもち、完全に飽和されているか非常に低いレベルの不飽和をもつ)液体溶媒を含む。「液体」溶媒とは通常の温度及び圧力(例えば、 $23^\circ\text{C} / 1.0 \text{ atm}$)で液体である溶媒をいう。最も都合よく使用される溶

20

媒は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ ハロゲン化脂肪族、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ アルカン、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ 脂環族などである。通常使用される担体物質(例えば、多孔性ポリスルホン)に化学的または物理的攻撃を与えやすい溶媒は好ましくなく、この理由により $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ ハロゲン化脂肪族のうちのあるものでさえも好適ではない。アルカン及びシクロアルカン溶媒はポリスルホンのような物質を攻撃することが少ない。またこれらの溶媒は非加水分解性であつて、カルボン酸ハライド基($-\text{COX}$ 、ここでXはハロゲン)のようなアシル基を化学的に攻撃しないことが好ましい。後述するように、多官能性アシルハライドのアシルハライド基はそれらの基が第1アミン基と縮合反応を起すまでそのまま残つていることが重要である。

用語「極めて薄い」とは米国特許第 3,551,244 号に厚さ $0.05 \sim 5\mu$ のフィルム、膜または層として定義されている。この発明においては 0.01μ までの厚さが好ましい膜/担体の複合体に対して塩排除性を与えうる。前記米国特許において

21

—62—

22

は、0.05,4未満の厚さで有一な結果を得ることは実用上困難であるとされている。

「障害置換基」とはアミン-カルボン酸、アミド形成縮合反応を妨害する置換基である。かかる障害は一般に立体的及び/または化学的なものである。立体的障害の例はポリアシルハライド反応体のアシルハライド置換基に隣接する位置上の基以外の置換基の位置である。化学的障害の例はポリアミン上のアミン反応性置換基またはポリアシルハライド上のアシル反応性置換基の位置である。かかる化学的障害置換基によつて内部エステル、内部アミド、内部塩などの形成が導かれる。かかる障害置換基による他の結果は内部塩などが形成しないように十分ゆつくり反応させたとしても、架橋密度に予想しえない影響を与えることである。本発明によるその場での重合の間の連鎖伸長及び架橋反応の順序はよく理解されていない。芳香族ポリアミン単位からの分枝鎖の代りに芳香族ポリアミン単位からの分枝鎖の効果を浸透速度、塩排

除、塩素抵抗のような性質について評価することは困難である。

「揮発性」の用語は通常の大気圧及び通常の露点または適宜に昇温された露点温度のもとで相当の蒸気圧を有する固体または液体を指示する。代表的な揮発性化合物は通常の大気圧及び5000以下の温度で蒸発しうられる。従つて、イソフタロイルクロライド及びトリメソイルクロライドは露点条件以上に昇温された温度で揮発してポリアミン溶液と十分な速度で界面反応をすることができるので揮発性化合物である。

経験によれば、単量体から直接つくられた界面的に形成されたポリアミドフィルムに関する前記Morganの観察は多くの妥当性をもつと思われる。例えば、トリメソイルクロライドと第2ジアミンから界面縮合でつくられたポリアミドは多分その過剰な浸透性のために比較的低い塩化ナトリウム排除能をもつことが観察された。広範囲のその場で重合された膜について、代表

23

的な逆浸透適用圧下で海水中の98%以上の塩を排除することは困難であり、この高い排除率が得られた時には浸透速度が7.0 atm以上で200 g/m²・日未満に低下することが証明された。従つて、多くの研究者は多孔性担体の表面上にその場で連鎖伸長され架橋されたプレホームドポリマーにたよつてきた。

しかし、注意して選ばれた本質的に単量体のポリアミンとポリカルボキシル出発原料の界面重合によつて得られた塩排除能と浸透速度を有する極めて薄いポリアミドが形成されることが、今ここに見い出された。これらの本質的に単量体の出発物質は多数の基準に適合しなければならない。まず第1に、ポリカルボキシル及びポリアミン単量体は芳香族でなければならない。その理由は現時点では十分理解されていない。第2に、出発物質は低分子量でなければならない。それらの芳香族核は好ましくは単環であり、2以上の芳香族環の存在は広範囲の極めて困難な問題を生くと思われる。第3に、芳香族ポリ

24

アミンのアミン官能基は第2よりも第1であるべきである。置くべきことに、フェニレンジアミンの使用はアミド水素にもかかわらず十分な塩素抵抗を与える。第4に、界面反応混合物の本質的成分は芳香族核上に置換された少なくとも3つのアシルハライド基をもつポリアシルハライドである。アシルハライドにおけるこの官能性の程度は式Ar(CO-N-)、またはAr(CONH-)、COOHを有するポリアミド枝分れ位置を起すのに十分である(式において後者は可能な枝分れ位置であり、Arは芳香族核である)。ポリアミン反応体はポリアシルハライドのアシル官能度よりも大きくない第1アミン官能度をもつことが重要である。加えて、出発物質は障害置換基が存在しないことが好ましい。第5に、ポリアミン及びポリカルボキシル出発物質は温度と圧力の通常露点条件下で相互に高度に反応性でなければならない。ポリアシルハライドとポリアミンはこれらの条件下でアミド結合を形成し、少なくとも30%反応し、60秒(好まし

(は1秒)以下で少なくとも幾つかの架橋が形成されねばならない。カルボン酸($-\text{COOH}$)基の官能性当量はすべて本発明に使用するために十分な反応性をもつとは限らないことが見いだされた。例えば、無水カルボン酸は反応が遅すぎて所望の架橋密度を与えない。同様に、カルボン酸基それ自体は芳香族第1アミン官能基と強めてゆつくり反応する。 $-\text{COOH}$ 基の好ましい官能性当量は $-\text{COCl}$ のようなカルボン酸ハライドである。明らかに HCl の排出は運動学及び/または熱力学的立場からこの発明の基準に適合するために有利である。分子量が100,000をこえ、架橋密度が100,000 当り少なくとも1であり、対応する線状ポリマーより伸び率が低く、及び有機アミド、スルホキンド及びピロリドンなどの溶媒または溶媒混合物への溶解度が10wt%未満であるポリアミドを得る目的で出発原料を選ばねばならない。

これらの基準が満足されるならば、多孔性担体膜上にその場で重合されたポリアミドを含む

27

これらの固形の90%(31,500 ppm)の排除により3,500 ppmを含む浸透水が得られる。この水は多くの工業用及び農業用として比較的純水である。同一浸透速度で94%まで塩排除を増加すれば、浸透水中の溶解固体は $\frac{1}{3}$ 以上減少する。98%の排除レベルでは浸透水の純度(700 ppm固体)は広範囲の市販及び農業用途に好適なレベルに達する。この分析を更に続けければ、塩排除における99%と98%の差異は浸透水の純度の観点から全溶解固体が半分である。全溶解固体が700 ppm以下、好ましくは500 ppm以下、例えば200~500 ppmになれば、浸透水の用途は極めて全般的、万能的になる。

次に、好ましい出発物質及び所望のポリアミドの製造、このポリアミドを含む複合体の製法について詳しく説明する。

ポリアミド形成反応系のアミン反応性成分は一般に芳香族ポリカルボン酸ハライドである。約50wt%までのアミン反応性成分はジカルボン酸ハライドを含みうるが、少なくとも3官能性

複合体膜を用いて良好な塩排除及び浸透速度などの性質が達成される。

この議論のために、平方インチ当り1000ポンド(約40~70 atm)の逆浸透圧及び少なくとも約10 gfd($400 \text{ l}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上)の浸透速度で海水などに溶解した固体の少なくとも85%塩率を排除できなければ、その膜は望ましい脱塩能を欠くものと考えられる。これらの規格に適合するのみでこれを越えない膜は幾つかの特定の用途のみを有し典型的な脱塩操作に好適な実質的なワンプスの膜とは考えられない。塩排除能が10 gfd以上、例えば15 gfd($600 \text{ l}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上)で90 wt%をこえる(例えば95 wt%)の塩排除能をもつ場合には更に広い用途が提供される。海水の脱塩のための真のワンプス膜は15 gfdで98%以上(例えば、少なくとも99 wt%)の塩排除能を有する。

塩排除が90 wt%をこえるにつれて浸透水への効果が相当オーダーで増加する。例えば、35,000 ppmの全溶解固体を含む海水の場合、こ

28

をもつポリカルボン酸ハライドは最終的に得られたポリマー分子上のポリアシル残基の位置から十分に架橋するために存在しなければならない。代表的な好ましいポリカルボン酸ハライドは式 $\text{Ar}(\text{COX})_a$; 式中ArはCOX基以外のアミン反応性基の存在しない炭素単環の芳香族核であり、Xは原子量19~130のハロゲンであり、及びaは2以上で上記芳香族核上に得られうる環位置の数をこえない数(一般に整数)である; で表わされる。前述のように約50 wt%までの化合物 $\text{Ar}(\text{COX})_a$ は化合物 $\text{Ar}(\text{COX})_{a-1}$ (式中、Ar, X, aは上記定義のとおり)で置き換えられる。

アミド形成の縮合反応中に化合物HXの形成が強力に起るようにアシルハライド官能基 $-\text{COX}$ を選択することが好ましい。従つて、塩酸または塩化水素ガスの形成が容易である点のみならず容易に入手できて経済的である点からも、 $-\text{COX}$ 官能基のためのハロゲンとして塩素が好ましい。ポリアシルハライドのために3つの官

能変は本発明による芳香族ジ-第1アミンとの反応に全く一致である。従つて、好ましいポリカルボキシル出発物質はトリメソイル (trimesoyl) クロライドとしても知られているトリメジン酸 (1,3,5-ベンゼン-トリカルボン酸) の酸クロライドである。この3酸クロライドの興味あることはそれが対称であることである；この化合物はまた sym-ベンゼントリカルボン酸クロライドとも記載される。3酸ハライド基はそれぞれ等距離 (相互にメタ位にある) にあるので立体障害が比較的存在しない。従つて、トリメジン酸及びその酸ハライドはこのタイプのトリメリット酸、ヘミメリット酸、ピコメリット酸、マロファン酸、ブレニット酸またはその酸ハライドに比較して構造的にユニークである。メリット酸 (ベンゼンヘキサカルボン酸) でさえもトリメジン酸または酸ハライド分子の空位のオルト位置を提供しない。トリメソイルハライドはその対称性及び空位によつて芳香族ジ-第1アミンと反応する時最適に架橋され界面重

31

るならばポリアシルハライドの芳香族核は多数の芳香族環を含むことができる。ポリアシルハライドの溶解度は別の芳香族環をもつことによつて減少する。従つて、単環及び2環をもつことによつて減少する。従つて、単環及び2環の芳香族化合物のみが好適な溶解度を有し、3環の化合物は限界の溶解度が技術的に可能であるにとどまる。

芳香族ポリアミンの場合、単環及び2環の芳香族多官能性第1アミンに強い優先性がある。使用される芳香族ポリアミンの主要な溶媒は水であるから、ポリアミンにおいて過剰な芳香族的または炭化水素的性質をさけることが特に好ましい。従つて、2環のポリアミンを使用する場合、芳香族環は親水性をもつブリッジ、例えば2価の酸基含有多官能基によつて結合されたものよりも独立であることが好ましい。

ポリアミンの芳香族核は炭素環または複素環でありうるが、炭素環芳香族ポリアミンがはるかに優れていることが明らかである。第1アミ

33

合された構造を提供することが期待づけられる。得られる界面重合されたポリ (アリーレンジアミン-sym-ベンゼントリカルボキシルアミド) の化学的構造が高い塩排除、高い浸透速度、及びハイポクロライトによる化学的攻撃などの各種の攻撃に対する良好な抵抗を含む多くの望ましい性質を促進しまたは定供する。

ポリアシルハライドは $C_1 \sim C_{12}$ アルカン溶媒またはハロゲン化低級アルカン溶媒に少なくとも 0.01wt% 可溶でなければならない。界面重合反応に使用されうる蒸気相または極めてうすい溶液のために上記 0.01wt% の溶解限度は技術的に可能であるが、市販レベルでの製造のためには好適な非極性溶媒に 1 wt% またはそれ以上の溶解度レベルが必要である。事実、多くの芳香族ポリアシルハライドはポリスルホンのような好ましい多孔性担体物質に実質的に不活性なベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの液体脂肪族溶媒に容易に溶解する。

前記したように、溶解度の要求に適合してい

32

ン基以外の芳香族核上の置換基は最終的に得られるポリマーの性能を減じやすいことがわかった。メチル基のような置換基でさえも特に第1アミン基に隣接した位置に置換された時は不所望の効果を有する。僅性基及びアルコキシ基はポリアミンの芳香族核上に置換された場合に浸透速度を改良するが塩排除は幾分減ぜられる。

好ましいポリアミンは式 $Ar'(NH_2)_b$ で表わされる。式中、 Ar' は第1アミン基以外のアシルハライド反応性基をもたない芳香族核 (好ましくは単核) であり、及び b は 1 以上で芳香族ポリアシルハライドの官能度より小さい数を表わす。混合物でなく単一の芳香族第1アミンが使用される場合、 b は整数であり典型的には 2 である。しかし、ポリアシルハライドの場合と同様に、 b の平均値が 1 以上でポリアシルハライドの官能度以下である限り異なる官能度をもつ出発物質の混合物も使用できる。脂肪族または脂肪族複素環ポリアミンの混合物はアシルハライド反応性成分の主要量が芳香族多官能第1ア

-65-

34

ミンを含む条件下で使用できる。例えば、芳香族ポリアミンとビペラミンとを混合して使用すれば、十分な浸透速度をもつポリアミドを与えるが、塩排除能は幾分低下する。

好ましい芳香族ポリアミンはフェニレンジアミンのような単環のジ-第1アミンである。フェニレンジアミンのメタ及びパラ異性体はともに良好な浸透性をもつポリアミドを提供するが、メタ異性体の方が優れている。

従つて、最良の結果はトリメソイルハライドとメターフェニレンジアミンとの界面重合(好ましくは多孔性担体の表面上のその場で)により得られる。得られたポリ(フェニレンジアミントリメサミド)は逆浸透膜複合体の形で3.5%合成海水を用いた6.8 atm及び25℃で6~24時間のテストにおいて少なくとも99.3%の塩排除及び1,200 l/m²・日以上の浸透速度を与える。

従来のポリアミン膜の場合にしばしば見られた困難な問題は供給水中の塩素による品位退化

効果であり、実質的な塩排除能の低下として典型的にあらわれる。本発明により作られたポリアミド膜もまたポリマー中に存在するアミド水素のために塩素により品位退化されるものと予測された。この膜を100 ppmの遊離塩素を含む水道水中に24時間浸漬することにより加速塩素試験をおこなつた。この試験において、この膜は白色から黄茶色に変色したが、メターフェニレンジアミントリメサミド膜の場合に膜排除能は実質的に変わらずに維持された。この膜が最適なアミンとアシルハライドの減量で作られなかつた場合、塩素処理の後に塩排除能は85~97%に変化した。この塩排除能の損失さえもポリアミドの修正によつて、例えばアシル化、アルキル化、アルデヒド縮合、及びアミド水素原子を架橋または水素以外の官能基で置換する他の反応によつて最少にできまたはさげることができる。しかし、驚くべきことに、最も有効な修正は界面重合反応でメターフェニレンジアミントリメサミドが形成された直後

35

に塩素または塩素放出剤で処理することである。従つて、本発明の好ましい形態はポリアミドの形成後で逆浸透ユニットに設置する前に故意に塩素処理をすることを含む。理論的裏付けはないが、塩素酸化または塩素化工程は極めて薄いポリアミドから未反応の芳香族ポリアミンを抽出し、それ以上の酸化に対してポリアミドを安定化させるものと思われる。

pH 及び温度の変動もまた本発明の好ましいポリアミドにわずかな悪効果を与える。その場で界面重合されたポリアミドは良好な浸透速度のために十分な親水性を有する(水は膜をわずかに膨張させるが、多孔性担体を含む複合膜の場合には取るに足らないものである)。好ましいポリ(アリーレンポリアミド ペンセントリカルボキシルアミド)は酸及び塩基の攻撃、例えば通常の室温から100℃までの温度で少なくとも数分間の1 wt%塩酸及び1 wt%水酸化ナトリウムに対して抵抗する。

幾つかの従来の膜はある期間後に塩排除及び

36

浸透速度の低下を示す。塩排除の低下は供給水に対する不安定性を示し、浸透速度の低下は各種の緻密化及び目詰りによる。目詰りはクリーニング工程によりもとにもどせるが、緻密化はもとにもどらない。本発明の好ましい界面重合したポリ(アリーレンポリアミン ペンセントリカルボキシルアミド)ポリマーは高度の架橋レベルをもつのでこの架橋構造が緻密化現象に抵抗する。その場で界面重合したポリ(メターフェニレンジアミントリメサミド)を合成海水を使用して6.8 atm/25℃の供給条件で432時間の長期テストを実施したが、この432時間後も約99.5%の塩排除を観察し、本質的に低下は起らなかつた。浸透速度は目詰りにより幾分低下したが、432時間後でも好ましい最小速度600 l/m²・日のほぼ2倍の速度が観察された。通常のクリーニング工程は浸透速度の低下をもとにもどすために使用できる。現在好ましいクリーニング剤はシュウ酸である。

他の供給水でも良好な結果が得られた。例え

37

-66-

38

だ、0.5モル塩化ナトリウムを4.0 atm で供給して34.5 gfd (1407 l / m²・日) の透過速度及び99.0%の塩排除が得られた。

本発明において、多官能性アシルハライドエのアシルハライド基はポリアミンの水溶液との反応の間に競合的位置にあると考えられる。アシルハライド基は水とも第1アミン基とも反応しうる。その他の可能性としては加水分解がアミン基との縮合をすすめる連続的反応である。いずれにしても連鎖伸長反応が大きな速度でおこり、長い線状連鎖が形成されると考えられる。これらの長い線状連鎖は架橋のための反応位置を含む。最も適当な架橋位置はアミン水素及び水解されたまたはその他未反応のアシルハライド基である(即ち、ぶら下がったカルボン酸ハライド)。従つて、約290または300分子量当り1架橋までが好ましい出発原料で達成される最大架橋密度である。遊離の未反応カルボン酸基が可能であり、トリアシルまたはテトラアシルハライドとジアシルハライドの混合物が

39

る線状連鎖である。従つて、Zは-NH-Ar'-NH-CO-または-CO-N-Ar'-NH-でありうる。)の少なくとも1単位を含む。

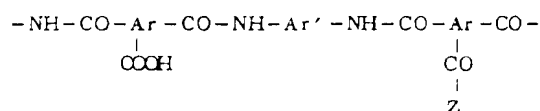
本発明の好ましいポリアミドは微生物の攻撃及び好ましい具体例として4~7.5のpH変動に抵抗しうる。pHは約1または2の低い値から約11または12の高い値まで使用できる。高められた温度(例えば、35~100℃)は膜の逆浸透性に最少の逆効果を与える。逆浸透はこれらの膜(特に複合型)を用いて7.0 atm以上の圧力で、望ましくは約10.5 atmまでの圧力で実施される。

本発明のポリアミドは架橋性により成形工程に適さず従つて中空繊維などに形成するには通常適当でないが、多孔性担体層に積層できる平坦で極めて薄い膜に有効に形成できる。好ましい積層技術は担体上にその場での界面重合により膜を形成することである。積層の他の技術は前記米国特許第3,551,244号に記載されている。逆浸透膜(複合膜を含む)が平坦なシートの形

41

可能であるから、架橋間のもつと大きな距離が更に典型的といえる、例えば1,000または10,000分子量単位、100,000分子量単位以上の線状連鎖は典型的でなく、好ましいポリアミドの物理的性質は少なくとも2つの更には数個の線状連鎖の結合を示しているから、好ましい架橋密度は100,000分子量単位当り1をこえ、例えば50,000当り1である。前述のとおり、架橋されたポリアミドは液体アミド、スルホキンド、ピロリドンのような強い有機液体溶媒に不溶性であつて、このことが適度な架橋密度を示している。

界面反応生成物は100,000 ポリマー分子量当り、式



(式中、Ar及びAr'は前記定義のとおりであり、Zは第2のアミンにより第1の線状連鎖に結合した第2の線状連鎖または枝分れ点から出てい

40

で利用される逆浸透技術がある。例えば、らせん状に巻いた逆浸透モジュールは平らなシートを使用する。供給水が特定物を含む場合、らせん状に巻いた膜エレメントは膜の汚れの傾向が少ないだけ中空繊維エレメントよりも好ましい。現在、特定の用途をもつ入手しうる従来芳香族ポリアミド膜はほとんど中空繊維の形である。

好適な担体フィルムまたは膜については従来技術において広く記載した。各種の担体物質がある程度の成果をもつて使用された。好ましい担体物質はポリスルホン、塩素化ポリビニルクロライド、ポリビニルブチラール、ポリステレン、セルロースエステルのような有機重合物質、及び平方センチメートル当り1,000,000個のような微孔性にしうるその他の有機重合物質からつくられる。典型的な孔寸法は約1~1,000ミリミクロンの範囲である。1,000ミリミクロンより大きな孔は極めて薄い逆浸透膜で補償しやすく、1ミリミクロンより小さな孔は塩排除のために必要ではない。約20ミリミクロ

-67-

42

ンまでまたはそれ以上の孔が良好な浸透分離効果を与える。多孔性のポリスルホンフィルムが本発明の極めて薄い界面重合したポリアミンのための特に有効な担体物質であることがわかった。かかる担体フィルムの製造は米国特許第 3,926,798号及び第 4,039,440号、並びに前記 OSW Research and Development Progress Report No. 359 に記載されている。米国特許第 4,039,440号の第2欄、第26~36行及び米国特許 3,926,798号の実施例 1~3 を特に参考のために表示しておく。ポリスルホンは 100,000 以下（例えば 20,000~40,000）の分子量及び 100 μ まで、更に典型的には 5~100 μ の厚さをもつ。

逆浸透の分野において、ガラス、焼結金属、セラミックス及びその他の微孔性無機物質の担体を用いた研究がおこなわれた。

本発明の界面重合芳香族ポリアミドはベンゼンポリカルボン酸ハライドとアリーレンポリアミドのようなモノマーから直接つくられるので、

43

ないことが明らかであり、アミン反応体成分はトリ-またはそれ以上多官能の物質を使用することで簡単化できる。

当分野で知られているように、多孔性担体物質はポリアミン水溶液で被覆され、界面反応のために水性媒質の薄いフィルムが提供される。その時界面反応媒質の非極性相がこの薄いフィルムと接触される。水性相と非極性相の実質的非相溶性のために反応が実質的に界面でのみ起る。攪拌されず及び同質な反応系なので、第1アミンに対するアシルハライドのモル比は重要ではなく、それぞれの溶媒中での反応体の濃度にのみ注意すればよい。多官能性芳香族アシルハライドが揮発性であるならば、ポリアミン水溶液との接触はこの水溶液をアシルハライド蒸気にさらすことにより達成できる。この水相/気相の反応の結果は少なくとも好ましいポリアシル反応体を使用する場合には液体/液体の界面反応と非常に類似している。しかし、好ましくはポリアシル反応体を前記非極性溶媒中に溶

45

担体例えば微孔性有機重合フィルムで界面重合反応を行なうのが好ましい。担体表面上の孔が所望の寸法（例えば、平均約 20 ナノメートルであるが、其表面には相当粗大な孔も存在する）を有している限り、界面での連鎖伸長及び架橋反応は孔の上を循環して比較的大膽のない逆浸透層を与える。この逆浸透層が得られた複合体の重要な要素である。

前記のとおり、その場での界面重合でしばしば起る障害のひとつは多くの欠陥をもつ膜の形成であり、その結果非常に高い浸透速度と非常に低い塩排除となつて表われる。例えば、イノフタロイルクロライド、テレフタロイルクロライド、2,6-ピリジンジカルボン酸クロライド及びフェニルホスホリクジクロライドのようなジアシルハライドは2以上の官能基をもつアシルハライド、例えばトリメソイルクロライドと組み合わせない限り本発明において使用すべきでない。ジカルボン酸ハライドと一層多官能性のポリアシルハライドを混合する利益は実体がな

44

解することにより液体/液体の界面をつくることである。非極性溶媒は例えば $C_3 \sim C_8$ アルカンのような炭化水素、及び塩素またはフッ素含有溶媒で有機重合担体物質を溶解または可塑化しないものである。例えば、フロン T F（トリクロロトリフルオロエタン）はポリスルホン担体を過度に攻撃しまたは可塑化させることが見いだされた。最適の結果のためには、複合膜の形成のためにキャストされたばかりの新鮮なポリスルホン担体層を使用する。多孔性担体へのポリアミン溶液の適用は担体をポリアミン溶液で飽和させ、続いて過剰の溶液を除くためにプレスすることにより都合よく且つ効果的に達成できる。しかし、理由はわからないが、担体フィルムの表面から過剰のアミン溶液を排出することにより一層高い浸透速度をもつ膜が形成される。

水溶液中のポリアミンの濃度は重要でなく、0.01wt% 程度の低濃度でも十分である。しかし、この濃度は 0.1~10wt% が好ましく、0.5

-68-

46

〜3wt%が更に好ましい。アエニレンジアミンの最適濃度は約2wt%である。

ポリアシルハライドの最適濃度はポリアミンのそれとはほぼ同一範囲にあるが、ポリアミンの最適濃度以下の濃度(例えば、0.1wt%)が同等好ましい。従つて、ポリアシルハライドは典型的には非極性溶媒に0.1〜10wt%の濃度で溶解され、非極性溶媒へのポリアシルハライドの全体的な混和性または高溶解性は必要ではない。

ポリアミンとポリアシルハライドの重合反応(連鎖伸長及び架橋)は好ましくは通常の雰囲気条件でおこなわれ、実質的な加熱は特に必要としない。極めて薄いポリアミドの形成後、重合体は好ましくは通常の雰囲気条件(例えば、20〜25℃の乾燥空気)のもとで乾燥される。乾燥は適度の加熱によつて促進されるが、80℃をこえる乾燥温度は担体フィルム中に残存する反応体が孔を密しかつ浸透速度を減少させることを防ぐために避けねばならない。

ポリアミド形成界面反応において表面活性剤

47

2の担体フィルムにポリアミド/ポリスルホン複合体を積層することにより提供される複合膜である。繊維質担体物質の例はマイクロメーター範囲の直径をもつ重合物(例えば、ポリエチレン)繊維の紙状編織物である。

界面重合され架橋された芳香族ポリアミドの形成後に、メタンスルホンハライド、エビハドヒドリン、トリメチルアミンサルファトリオキサイド錯化合物、ホルムアルデヒド、グリオキサールなどの架橋剤または分子量増加剤を用いたポスト重合反応によつて架橋密度は更に増加される。前記のごとく、好ましい重合後の修正反応は塩素または塩素放出剤による処理を含む。

本発明の平坦なシート型(例えば、らせん状に巻かれた形)の水純化または浸透分離モジュールは海水の脱塩、半塩水の脱塩、ホエーの濃縮、電気メッキ試薬の回収、硬水の軟水化、ボイラー供給水の処理、その他の溶質または汚染物を除くための水処理などの用途に有用である。

49

及び無機塩または第4アミン(または、その他の酸受容体)を水相に通常添加する。一般に使用される酸受容体はリン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム及びN,N-ジメチルピペラジンであり、ドデシルナトリウムサルフェイトのような表面活性剤とともにまたは単独で使用される。これらの活性剤及び酸受容体が本発明にどのような利点を与えるかは不明である。事実、酸受容体の不存在下に界面重合を行なうのが好ましい。

液体/液体の界面反応において、非極性液相を水相と接触させるための好都合で有効な技術は水性ポリアミンで被覆された多孔性担体をポリアシルハライドの非極性溶媒溶液中に極めて薄いポリアミドの形成に十分な時間だけ浸すことである。この浸漬時間は反応速度からみて短いものである。例えば、浸漬時間または接触時間は0.5〜60秒で十分である。60秒以下の接触時間が高容積の製造の観点から好ましい。

別の構造体は好ましくは柔軟で多孔性でかつ所望に応じて繊維質の有機混合物質からなる第

48

次の実施例において、全ての部及び多は重量にもとづいている。また、塩排除率は電気伝導度の測定による通常の手段によつて決定された。

実施例 1

ジメチルホルムアミド中のポリスルホン樹脂の15%溶液をガラス板上でキャストし、このガラス板を水中に浸漬してポリスルホンをゲル化させた。ガラス板からポリスルホン担体フィルムを除去した後、ガラスと接触していた表面は比較的目の粗い孔を有しているが、露出表面(キャストイング時に露出した)は直径が平均20ナノメートル以下の孔を有する。

キャストされゲル化された直後の担体フィルムを2M-アエニレンジアミン水溶液に浸漬した。ポリスルホン担体フィルムの表面から過剰のM-アエニレンジアミン水溶液を除いた後、湿潤フィルムをフロンTTF溶媒(トリクロロトリフルオロエタン)に溶解した0.1%重量/容積のトリメノイルクロライ

-69-

50

に(TMC)溶液で直ちにカバーした。反応反応のための接触時間は10秒であつた。反応は1秒以下で実質的に完了した。得られたポリスルホン/ポリアミド複合体を空気乾燥した。

ポリスルホンからの過剰のポリアミン溶液の除去はゴムローラーによる圧縮でも排水(ドレーニング)でも達成できることが判明した。

逆浸透テストにおいて、3.5%合成海水を使用した。この合成海水はナトリウム、マグネシウム及びカルシウムの各カチオンと、塩素、硫酸及び炭酸の各アニオンを含んでいた。テストは1,000 psi (68.0 atm) 及び25℃において24時間行なつた。圧縮したポリスルホンでは塩排除は99.5%及び浸透速度は35.4 gfd ($1.444 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$)であつた。

排水したポリスルホンでは、塩排除はごくわずかに低下した(99.43%)が、浸透速度は相当高くなつた、即ち43 gfd ($1.754 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$)

51

実施例 7

m-フェニレンジアミンの代りに2% p-フェニレンジアミンを用いたことを除いて実施例1の方法を正確に実施した。アミン反応性の反応体は再びフレオンTF中の0.1% (w/v) TMCであつた。方法を3回繰り返してサンプル7-a, 7-b, 7-cの3つのサンプルを得た。逆浸透テスト条件は実施例1と同一であつた。テスト結果は次表のとおりであつた。

サンプル	浸透速度(gfd)	塩排除(%)
7-a	28.8	98.6
7-b	15.1	96
7-c	16.5	94
平均	20.2	96.2

実施例 8~12

これらの実施例の目的は各種のジアミン成分の使用を説明するものである。方法は実施例1及び7と同じであつた。各ポリアミン成

であつた。

実施例 2~6

次表に示す事項を除いて実施例1の方法を繰り返した。次表においてMPDはm-フェニレンジアミンを意味する。

実施例	方法の変更
2	1% MPD
3	0.5% MPD
4	4% MPD
5	織物で裏打したポリスルホン型体、過剰ポリアミンを乾燥除去
6	TMC用溶媒としてフレオンTFの代りにヘキサシ

実施例1のように逆浸透テストを行なつた。結果を次表に示す。

実施例	浸透速度(gfd)	塩排除(%)
2	22	99.10
3	28.4	96
4	33	99.10
5	46.6	99.25
6	33	99.6

52

分は次表に列挙するものであり、いずれも2%の水溶液とされた。

実施例	ポリアミン
8	4,4-スルホニルジアミン
9	2% MPD+1% ピペラジン
10	2,5-ジアミノトルエン
11	2%ベンジジン(ジフェニルジアミン)
12	2%4-メトキシ-m-フェニレンジアミン

逆浸透テストは前記実施例のようになつた。結果は次表に示した。

実施例	浸透速度(gfd)	塩排除(%)
8	20.6	98
9	31	96
10	48.8	84
11	22.1	86
12	35.3*	95

* サンプル12-a (33.5 gfd) とサンプル12-b (37.1 gfd) の平均

53

-70-

54

実施例10の浸透速度は目立っているが、塩排除は毎度脱塩のためのシングルパス膜として十分ではない。明らかに、2つの第1アミン基のひとつに対してオルト位のメチル置換基の存在は最適結果に有害である。2,5-ジアミノ-ベンゼンスルホン酸を用いた類似の実験においても、浸透速度は極めて高い(90 gfd)が塩排除は極めて低い(37%)という上記欠点の存在が明らかに示された。この非常に高い浸透速度と非常に低い塩排除とは極めて薄い膜に欠点があることを通常意味する。

実施例 13

0.1%TMCの代りにTMCとイソフタロイルクロライド(IPC)の0.1%混合物を使用したこと以外実施例1と同様に実施した。IPCに対するTMCの比は重量で3:1であつた。実施例1に記載した逆浸透テストにおいて、塩排除は99%及び浸透速度は30.5 gfdであつたが、両者の改良は観察されなかつた。

実施例 14

時、浸透速度は減少した(29.8 gfd)が塩排除はわずかに増加した(98.73%)、酸化状態における変化は色変化で示された。

実施例16の場合に、オープン乾燥工程は浸透速度を減少させるが塩排除をわずかに改良することがわかつた。従つて、実施例1の複合膜を塩素酸化工程にのみさらして110°Cでオープン乾燥しない場合、浸透速度は31 gfdで塩排除は99.25%であつた。

100 ppmの塩素での24時間の処理の効果を実施例7(サンプル7-a, 7-b, 7-c)及び実施例12(サンプル12-a, 12-b)について調査した。テスト(実施例1と同様)の結果は次のとおりであつた。

サンプル	処理前(実施例1及び12)		ハイポクロライト処理後	
	浸透速度(gfd)	塩排除(%)	浸透速度(gfd)	塩排除(%)
7-a	28.8	98.6	*	*
7-b	15.1	96	17.9	97
7-c	16.6	94	17.7	98.4
12-a	33.5	95	30.4	96
12-b	37.1	95	32.4	96

* 認識できる変化なし

実施例1により作られた複合膜を乾燥空気ではなくオープン中にて荷められた温度で乾燥した。80°C以下に乾燥温度が保持されれば浸透速度及び塩排除に顕著な変化は表われなかつた。

実施例 15 及び 16

重合後の修正

実施例1により作つた複合膜を下記の後処理によつて修正した。

実施例15: 2%グリオキサール及び2%トリエチルアミンと25°Cで10分間反応させた後に110°Cでオープンキュアした。

実施例16: 100ppmのハイポクロライトで1日酸化した後に100°Cでオープン乾燥した。

実施例1の逆浸透テストによる結果は次のとおりであつた。

実施例	浸透速度(gfd)	塩排除(%)
15	42.4	98.63
16	20.5	99.35

実施例15の修正された膜に塩素処理をした

前記実施例及び更に一般的には前記記述に関して、浸透速度は供給水の圧力に1部依存して変化することに注意すべきである。しかし、海水の脱塩のために一層低い供給水圧力、例えば4.0~7.0 atm、及び水の軟化のようなその他の適用のために一層低い圧力を使用することは大きな利点である。

出願人代理人 井野士 鈴江 武彦

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 書

昭和 58.9.21

昭和 55 年特許第 19763 号（特開昭 55-147106 号 昭和 55 年 11 月 15 日 発行 公開特許公報 55-1472 号掲載）については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 2（1）

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭 55-19763 号

2. 発明の名称

界面合成された浸透膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 フィルムテック・コーポレーション

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17番ビル
〒105 電話 03 (502) 3181 (大代表)

氏名 (5847) 弁護士 鈴 江 武 彦

特許
審判
係
印
鑑

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

特許請求の範囲を別紙の如く訂正する。

2. 特許請求の範囲

1. 多孔性担体膜と、その上に担持された、界面的に集合され架橋され、水浸透性の、極めて薄い、脱塩用のポリアミド膜とを含むシート状の複合物質であつて；

このポリアミド膜は下記成分：

- (a) 多官能アシルハライドを含む本質的に単量体で芳香族のアミン反応性の反応体；上記多官能アシルハライドのアミン反応性アシルハライド基は通常の雰囲気温度及び圧力下で60秒以内に第1アミン官能基と縮合してアミド結合を形成することができ、上記多官能アシルハライドは3未満の芳香族環を含む芳香族核上に置換された少なくとも3つの上記アシルハライド基を有し、上記アミン反応性反応体は液体の脂肪族またはハロゲン化脂肪族溶媒に少なくとも0.01重量%可溶性であり、上記芳香族核は分子間アミン-カルボン酸のアミド形成縮合反応を妨害する障害置換基が存在しない、

い、

- (b) 3未満の芳香族環を含む芳香族核上に置換された少なくとも2つの第1アミン官能基を有する本質的に単量体で芳香族のポリアミン反応体；
上記芳香族ポリアミン反応体の第1アミン官能基は上記多官能アシルハライドのカルボン酸当量官能度より多くなく、上記芳香族ポリアミン反応体は水に少なくとも0.01%可溶性であり、また分子間アミン-カルボン酸のアミド形成縮合反応を妨害する障害置換基が存在しない、
の界面縮合反応生成物を含み；及び
上記ポリアミド膜は対応する線状ポリマーよりも低い伸び率を有し、100,000以上の分子量を有し、架橋密度が分子量100,000 当たり少なくとも1であり、有機アミド、スルホキドまたはポリリドンの液体溶媒または溶媒混合物への溶解度が10重量%未満であり、合成海水を用いた

4.0 ~ 7.0 atm 及び 2.5℃でのテストで少なくとも 8.5% の塩排除能と少なくとも約 4.0 l/m²・日の浸透速度を有することを特徴とする上記複合物質。

2. 多孔性担体膜と、その上にその場で重合され架橋され、水浸透性の界面的に重合された、脱塩用のポリアミド膜とを含むシート状の複合物質であつて；

このポリアミド膜は本質的に下記各成分：

(a) $Ar'(COX)_2$

式中、 Ar' は COX 基以外のアミン反応性基を有しない炭素単環の芳香族核であり、 X は原子数 130 以下のハロゲンであり、約 50 重量%までの上記 $Ar'(COX)_2$ は化合物 $Ar'(COX)_2$ で置き換えられうる、

(b) $Ar'(NH_2)_2$

式中、 Ar' は第 1 アミン置換基以外のアシルハライド反応性基を有しない炭素単環の芳香族核である。

の界面縮合生成物を含み；及び

合してアミド結合を形成することができ、上記多官能アシルハライドは 3 末端の芳香族環を含む芳香族核上に置換された少なくとも 3 つの上記アシルハライド基を有し、上記アミン反応性反応体は液体の脂肪族またはハロゲン化脂肪族溶媒に少なくとも 0.01 重量%可溶性であり、上記芳香族核は分子間アミン-カルボン酸のアミド形成縮合反応を妨害する障害置換基が存在しない、

- (b) 3 末端の芳香族環を含む芳香族核上に置換された少なくとも 2 つの第 1 アミン置換基を有する本質的に単體で芳香族のポリアミン反応体；

上記芳香族ポリアミン反応体の第 1 アミン官能度は上記多官能アシルハライドのカルボン酸当量官能度より多くなく、上記芳香族ポリアミン反応体は水に少なくとも 0.01% 可溶性であり、また分子間アミン-カルボン酸のアミド形成縮合反応を妨害する障

上記界面縮合生成物は分子量 100,000 当り 1 以上の等電荷電を有し、有機アミド、スルホキドまたはピロリドンの液体溶媒に実質的に不溶性であり、及び合成海水を用いた 4.0 ~ 7.0 atm 及び 2.5℃でのテストで 6.0 l/m²・日の浸透速度において塩排除能が少なくとも 9.5% であることを特徴とする上記複合物質。

3. 脱塩層を通してシングルパスにて溶質含有水から溶質を除去する方法において、上記溶質含有水を多孔性担体膜と、その上に担持された、界面的に重合され架橋され、水浸透性の、極めて薄い、脱塩用のポリアミド膜とを含むシート状の複合物質であつて；

このポリアミド膜は下記成分：

- (a) 多官能アシルハライドを含む本質的に単體で芳香族のアミン反応性の反応体；上記多官能アシルハライドのアミン反応性アシルハライド基は通常の昇温気温度及び圧力下で 60 秒以内に第 1 アミン官能基と縮

合置換基が存在しない、

の界面縮合反応生成物を含み；及び

上記ポリアミド膜は対応する親和ポリマーよりも低い伸び率を有し、100,000 以上の分子量を有し、架橋密度が分子量 100,000 当り少なくとも 1 であり、有機アミド、スルホキドまたはピロリドンの液体溶媒または溶媒混合物への溶解度が 1.0 重量%未満であり、合成海水を用いた 4.0 ~ 7.0 atm 及び 2.5℃でのテストで少なくとも 8.5% の塩排除能と少なくとも約 4.0 l/m²・日の浸透速度を有することを特徴とするシート状上記複合物質を通して溶質の少なくとも 6.5% を除去することを特徴とする上記方法。

4. 複合逆浸透膜の製造方法であつて；

- (a) 多孔性担体を、3 末端の芳香族環を含む芳香族核上に置換された少なくとも 2 つの第 1 アミン置換基を有する本質的に単體の芳香族ポリアミン反応体を溶解した水溶液

を含む水相で被覆する工程；

上記芳香族ポリアミン反応体は水に対して少なくとも0.01重量%の溶解性を有し、アミン-カルボン酸のアミド形成反応を妨害する阻害剤が含有しない。

(b) 揮発性の多官能アレルハライドを含む本質的に液体で芳香族のアミン反応性反応体を上記水相と接触させる工程；上記多官能アレルハライドのアミン反応性アレルハライド基は通常の蒸気圧及び圧力下で60秒以内に第1アミン基と結合してアミド結合を形成することができ、上記多官能アレルハライドは3未満の芳香族環を含む芳香族核上に置換されたアレルハライド基を上記芳香族ポリアミンの芳香族核上に置換された上記第1アミン基の数の少なくとも同数だけ有し、上記アミン反応性反応体は液体の脂肪族またはハロゲン化脂肪族が媒に少なくとも0.01重量%溶解性であり、上記多官能アレルハライドの芳香族

核は分子間アミン-カルボン酸のアミド形成反応を妨害する阻害剤が含有しない；この工程により上記アミン反応性反応体と上記ポリアミン反応体をポリアミド層を形成するまでに十分な約60秒までの界面融合反応時間で界面的に融合させ、形成されたポリアミドは有機アミド、スルオキシドまたはポリリンの液体媒または溶媒混合物に10重量%未満の溶解性を有し、及び

(c) 上記(b)工程での生成物を乾燥して複合逆浸透膜を形成する工程；この膜は合成海水を用いた40～70 atm及び25℃でのテストで少なくとも約400 $l/m^2 \cdot h$ の透過速度で少なくとも85%の塩排除率を有する、以上の各工程を含むことを特徴とする上記複合逆浸透膜の製造方法。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦